

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Résonance des protons du diphenylpicrylhydrazyl à l'état solide : effet Overhauser
Autor: Berthet, Ginette / Gendrin, Roger
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738901>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 02.05.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Résonance des protons du diphenylpicrylhydrazyl à l'état solide — effet Overhauser

par Ginette BERTHET et Roger GENDRIN

Laboratoire d'électronique et de radioélectricité. Fontenay-aux-Roses

Nous avons étudié la résonance des protons du diphenylpicrylhydrazyl (DPPH), $C_6H_5-N-N-C_6H_2(NO_2)_3$ dans le but d'observer l'influence éventuelle du paramagnétisme de cette molécule sur le signal de résonance des protons et ensuite de soumettre le radical libre organique stable à une double résonance nucléaire et électronique.

I. ETUDE DU SIGNAL DE RÉSONANCE DES PROTONS [1].

1. Dispositif expérimental.

Nous avons utilisé un spectrographe du type autodyne construit par M. Reimann et dont l'intérêt est qu'il allie à une extrême simplicité dans



Fig. 1.

la réalisation une bonne sensibilité. Nous avons pu observer directement sur l'oscillographe cathodique, après préamplification, le signal de résonance des protons du DPPH à la fréquence de 28,27 MHz avec un rapport signal/bruit satisfaisant (figure 1).

2. Résultats obtenus.

a) *A température ordinaire*, le signal a une forme très particulière, symétrique, presque triangulaire avec une très faible contribution des ailes. La largeur de raie, à mi-hauteur est: $5,1 \pm 0,2$ œrsteds; le second moment: 14 ± 2 œrsteds². Ces valeurs mesurées confirment que le signal

ne possède pas une forme de Gauss ou de Lorentz. Nous avons, d'autre part, établi qu'il n'existe aucun déplacement de la fréquence de résonance des protons du DPPH par rapport aux protons de l'eau.

b) *A la température de l'azote liquide.* La figure 2 représente le signal de résonance des protons du DPPH à 77° K, les figures 1 et 2 correspondent à la même valeur du balayage alternatif du champ continu. Le signal est



Fig. 2.

très nettement élargi. La largeur à mi-hauteur est devenue $8,6 \pm 0,2$ œrstedes et le second moment: 21 ± 3 œrstedes². D'autre part, il est très fortement asymétrique avec une bosse vers les champs forts, la distance entre le pic de résonance aiguë et la bosse est de 5,5 œrstedes.

3. *Interprétation.*

a) *A température ordinaire.* L'existence d'interactions d'échange importantes qui sont liées à l'extrême délocalisation de l'électron dans la substance et créent un rétrécissement d'échange, explique que nous n'observions pas le fort élargissement auquel nous aurions pu nous attendre par suite d'un champ électronique fort. La valeur mesurée du second moment est voisine de celle déterminée par application de la formule de van Vleck [2] aux protons du benzène solide (10 œrstedes²) [3]. Etant donné les distances interatomiques dans la molécule de DPPH, ce résultat est normal si la contribution au second moment des champs d'origine électronique est négligeable.

Au niveau de chaque proton se superpose au champ continu appliqué, la valeur moyenne dans le temps du champ local créé par l'électron. Cette valeur moyenne est bien pratiquement nulle ici, puisque nous n'avons observé ni déplacement du signal de résonance, ni décomposition de celui-ci alors que dans la molécule, tous les protons qui résonnent ne sont pas soumis au même champ local.

b) *A 77° K.* Nous émettons l'hypothèse que les champs locaux créés par l'électron, très faibles à température ordinaire, augmentent lorsque la

température décroît. Il en résulte alors une action anisotrope sur la raie de résonance d'un monocristal: élargissement et déplacement. Ceci se traduit sur la poudre par une raie élargie et asymétrique; nous avons là un effet analogue au « knight shift » anisotrope dans les métaux [4].

Pour préciser cette étude, il serait nécessaire d'opérer sur un monocristal. Or les dimensions principales (5 mm, 1,5 mm, 1 mm) des monocristaux que nous avons pu préparer sont trop faibles pour que ceux-ci puissent être étudiés dans le circuit oscillant précédemment utilisé qui nécessite un échantillon d'un volume d'environ 2 cm³.

II. EFFET OVERHAUSER DANS LE DPPH

1. Dispositif expérimental.

Le DPPH est soumis à une double résonance nucléaire et électronique, cette dernière étant partiellement saturée.

Pour cela l'échantillon et la bobine de self-induction créant le champ de haute fréquence (14,043 MHz) nécessaire à la résonance nucléaire sont introduits dans la cavité d'un spectrographe à résonance électronique [5] fonctionnant à 9250 MHz et équipé d'un klystron de 3 watts.

Cette cavité est du type rectangulaire et fonctionne dans le mode H₀₁₂. L'échantillon, placé dans une cuvette rectangulaire en téflon, autour de laquelle sont bobinées environ 15 spires est situé à $\lambda/2$ du piston et du trou de couplage, c'est-à-dire dans un plan de champ électrique nul.

2. Résultats.

Avec un échantillon d'environ 60 mm³ de poudre de DPPH, le signal de résonance des protons est représenté par la figure 3a, en l'absence de



Fig. 3a.

toute résonance électronique. Lorsque nous excitons simultanément celle-ci et qu'en augmentant la puissance U.H.F. nous commençons à la saturer, le signal des protons augmente. Nous avons obtenu un gain de l'ordre de 4 (figure 3b) avec la puissance maximum (environ 2 watts) dont nous dispo-

sions dans la cavité, la saturation de la résonance électronique étant alors loin d'être complètement atteinte.

Nous avons donc observé sur les protons du DPPH solide, l'effet Overhauser direct initialement mis en évidence par Beljers, van der Kint et

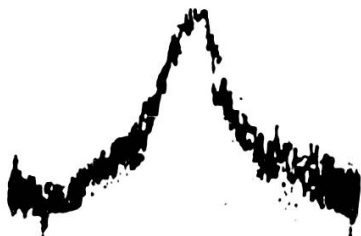


Fig. 3b.

van Wieringen [6] (1954); le gain est cependant légèrement supérieur, à puissance égale, à celui qu'ils avaient obtenu. Il semblerait également que la largeur, à mi-hauteur, du signal est inférieure à celle obtenue dans la première partie, sans effet Overhauser.

L'accroissement du signal de résonance des protons par effet Overhauser nous a permis d'observer celui-ci dans un monocristal bien que le coefficient de remplissage de la bobine de résonance nucléaire soit, dans ces conditions, particulièrement défavorable. Une étude des protons du monocristal, en fonction de l'orientation, devient donc possible.

1. BERTHET, G. et R. REIMANN, *C. R.*, 246 (1958), p. 1830.
2. VAN VLECK, J. H., *Phys. Rev.*, 74 (1948), p. 1168.
3. ANDREW, E. R. et R. G. EADES, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, A 66 (1953), p. 415 et *Proc. Roy. Soc.*, A 218 (1953), p. 537.
4. BLOEMBERGEN, N. et T. S. ROWLAND, *Acta Metallurgica*, 1 (1953), p. 73.
5. BERTHET, G., thèse, à paraître aux *Annales de Physique*.
6. BELJERS, H. G., L. VAN DER KINT et J. S. VAN WIERINGEN, *Phys. Rev.*, 95 (1954), p. 1683.